

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-300093

(43)Date of publication of application : 21.10.2003

(51)Int.Cl.  
 C02F 3/34  
 C02F 1/00  
 G05B 11/32  
 G05B 13/04  
 G06F 17/60

(21)Application number : 2002-102508

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 04.04.2002

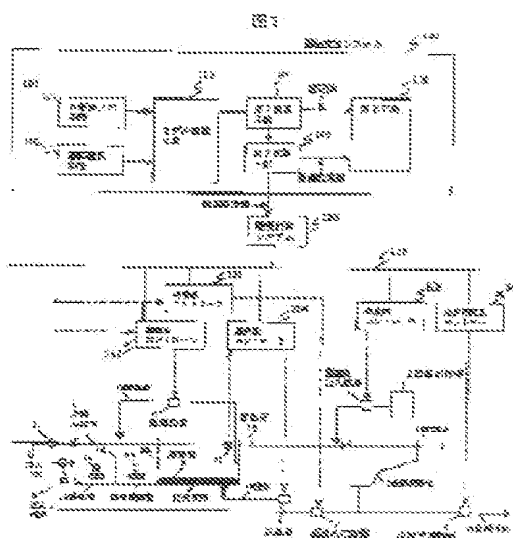
(72)Inventor : HARA NAOKI  
 WATANABE SHOJI  
 TAKEMOTO TAKESHI  
 KIMURA FUMITOMO

## (54) OPERATION SUPPORT SYSTEM AND CONTROL SYSTEM FOR WATER TREATMENT PROCESS

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an operation support system and a control system for a water treatment process which supports the determination of an appropriate operating conditions conforming to a plurality of target water quality, and to provide an optimum operation for the water treatment process.

**SOLUTION:** The operation support system includes a targeted value input means 101 to input a plurality of water quality items and water quality targeted values, an operation selection means 102 to select a plurality of operating conditions, a model arithmetic means 103 to output the water quality calculated values of the plurality of water quality items, a first arithmetic means 104 to calculate a setting value which conforms to the targeted value of each water quality item, a second arithmetic means 105 to calculate optimum setting values conforming to the plurality of water quality targeted values, and a display means for the outputs of the first and second arithmetic means. The operation support system calculates the optimum setting values.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application  
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
 decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-300936  
(P2003-300936A)

(43) 公開日 平成15年10月21日 (2003. 10. 21)

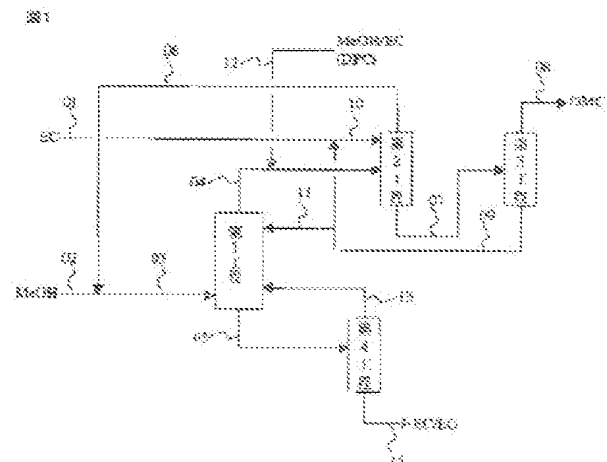
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-73-1* (参考)
C 0 7 C	08/06	C 0 7 C	08/06
	29/125		29/125
	29/80		29/80
	31/20		31/20
Z			
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2002-105893(P2002-105893)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成14年4月9日 (2002. 4. 9)	(72) 発明者	松下 達巳 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会 社内
		(72) 発明者	高松 孝二 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会 社内
		F ダーム (参考)	4H006 AA02 AC41 AC48 AD11 AD13 BD33 BD52 BD84 FE11 FC24 FC26 KA58

(54) 【発明の名称】 ジアルキルカーボネートとグリコールの連続同時製造方法

(57) 【要約】

【課題】メタノールとジメチルカーボネートを主成分とする混合物から、効率的にそれらを分離する方法を提供することにある。

【解決手段】アルキレンカーボネート及びアルコールのエステル交換によりジアルキルカーボネート及びグリコールを製造する方法において、(1) 接触反応を行う連続多段蒸留装置からジアルキルカーボネート等の成分を含む第1留分を塔頂から流出しグリコールを含む成分を塔底から分離する第1工程、(2) 第1留分に抽出剤としてアルキレンカーボネートを加えて抽出蒸留を行い、アルコール等の成分を塔頂よりジアルキルカーボネートとアルキレンカーボネートを塔底より分離する第2工程、(3) 第2工程塔底液から分離したアルキレンカーボネートを第1工程へ送って接触反応させる第3工程、(4) 第1工程塔底液を塔頂液と塔底液に分離する第4工程を有するジアルキルカーボネート及びグリコールの連続同時製造方法である。



# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキレンカーボネート及びアルコールの接触酸化反応によりエステル交換させてジアルキルカーボネート及びグリコールを製造する方法において、

(1) 前記接触反応を連続多段蒸留装置で行い、該蒸留装置から、ジアルキルカーボネート及びアルコール、ジアルキルカーボネートよりも低沸点の成分を含む第1留分を塔頂から流出し、グリコールを含む第2留分を塔底から分離する第1工程、(2) 前記第1留分に、抽出剤として原料アルキレンカーボネートを第1工程で反応を行う以前に加えて抽出蒸留を行い、アルコールとジアルキルカーボネートより低沸点の成分を塔頂より、ジアルキルカーボネートとアルキレンカーボネートを塔底より分離する第2工程、(3) 前記第2工程塔底液を、ジアルキルカーボネートとアルキレンカーボネートに分離し、分離したアルキレンカーボネートを前記第1工程へ送って接触反応させる第3工程、(4) 前記第1工程第2留分を、ジアルキルカーボネート及びアルコール、ジアルキルカーボネートよりも低沸点の成分を含む塔頂液と、グリコール及びアルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネートよりも高沸点の成分を含む塔底液に分離する第4工程を有することを特徴とするジアルキルカーボネート及びグリコールの連続同時製造方法。

【請求項2】 第3工程で分離したアルキレンカーボネートを一部第2工程に循環することを特徴とする請求項1に記載のジアルキルカーボネート及びグリコールの連続同時製造方法。

【請求項3】 第4工程で分離した塔頂液を第1工程にリサイクルすることを特徴とする請求項1あるいは2のいずれか1項に記載のジアルキルカーボネート及びグリコールの連続同時製造方法。

【請求項4】 アルキレンカーボネートがエチレンカーボネート、アルコールがメタノールであり、ジアルキルカーボネートがジメチルカーボネート、グリコールがエチレングリコールであることを特徴とする請求項1～3いずれか1項に記載のジアルキルカーボネート及びグリコールの連続同時製造方法。

【請求項5】 アルキレンカーボネートがプロピレンカーボネート、アルコールがメタノールであり、ジアルキルカーボネートがジメチルカーボネート、グリコールがプロピレングリコールであることを特徴とする請求項1～3いずれか1項に記載のジアルキルカーボネート及びグリコールの連続同時製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ジアルキルカーボネートとグリコールの同時製造方法に関するものである。更に詳しくは、原料アルキレンカーボネートとアルコールを所定触媒の存在下、連続多段蒸留装置で接触酸化することによりエステル交換反応させてジアルキルカーボネート及びグリコールを効率よく連続的に製造するジアルキルカーボネート及びグリコールの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ジアルキルカーボネートを製造する方法については、いくつかの提案がなされている。

【0003】 代表的なジアルキルカーボネートであるジメチルカーボネートは溶剤、ガソリン添加剤などへの利用の他、毒性の強いホスゲンやジメチル硫酸などの代替となる安全性が高く取り扱いやすいカーボネート化剤、アルキル化剤として今後の需要の伸びが見込まれる化合物である。一方、代表的なグリコールであるエチレングリコールはウレタン原料、添加剤等として工業的に重要な物質である。

【0004】 ジメチルカーボネートとエチレングリコールの製造方法としては、従来から酸化カルボニル化法、メチルナイトライト法、エステル交換法等が知られている。

【0005】 酸化カルボニル化法は、例えば、特公昭63-38018号公報や特公平2-169549号公報で提案され、銅塩化物のスラリー触媒の存在下にメタノール液相に一酸化炭素(CO)及び酸素(O<sub>2</sub>)を導入して、ジメチルカーボネート((CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CO)を製造する方法である。

【0006】 また、特開平3-141243号公報及び特開平4-89458号公報は、白金、パラジウム等の白金族金属化合物及び鉄、銅、ビスマス、コバルト、ニッケル、スズ等金属化合物、例えば、塩化パラジウム及び塩化第二銅を活性炭等担体に担持した固体触媒の存在下で、COとメチルナイトライト(CH<sub>3</sub>ON<sub>2</sub>O)等亜硝酸エステルとを気相接触反応させてジメチルカーボネートを製造するメチルナイトライト法を提案する。

【0007】 上記のように、酸化カルボニル化法及びメチルナイトライト法は、共に塩化銅と酸素を用いた酸化反応を利用する方法である。これらのうちのメチルナイトライト法は、気相の亜硝酸エステルであるメチルナイトライトが、以前のジメチルカーボネート製造のホスゲン法で用いられていたホスゲンよりは弱い毒性物質であり、また、腐食性であり、その使用は好ましくない。

【0008】 一方、エステル交換法は、エチレンカーボネートとメタノールを原料としてエステル交換能を有する触媒の存在下で接触酸化によりエステル交換反応させてジメチルカーボネートとエチレングリコールを製造する方法である。その触媒としては、不均一系触媒と均一系触媒があり、触媒の形態によって異なる反応方式の製造方法が提案されている。

【0009】 不均一系触媒を用いた方法として、強塩基性イオン交換樹脂を用いた方法(特開昭64-31737号公報)、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンで交換されたイオン交換ゼオライトを用いる方法

(特開平10-36297号公報)、C-o-Y系混合酸化物を用いる方法(特開2001-199913号公報)が提案されており、反応は固定床流通式反応器で実施される。

【0010】また、陰イオン交換樹脂を用いた方法(特許2929025号)、周期表3B族金属のアルコキシドを用いた方法(特開平9-278689号公報)は、反応を蒸留塔で実施しており、いわゆる反応蒸留塔を用いた方法である。この方法では、エチレンカーボネートとメタノールのモル比を1:5以上にメタノールを供給して、エチレンカーボネートの転化率を向上させている。

【0011】均一系触媒を用いた方法として、水酸化カリウムを用いた方法(特開平6-9507号公報)、水酸化ナトリウムを用いた方法(特開平9-176061号公報)が提案されており、反応は上記と同様に反応蒸留塔を用いた方法である。これらの方法においても、実施例などから推察するに、エチレンカーボネートとメタノールのモル比を1:5~1:7程度のメタノール過剰で反応蒸留塔に供給して、エチレンカーボネートの転化率を更に向上させている。エチレンカーボネート転化率を向上させた結果として、反応蒸留塔塔底液中のエチレンカーボネートは数%以下まで低下している。

【0012】エステル交換反応を反応蒸留塔を用いた方法で実施した場合でも、触媒の形態によらず、アルキレンカーボネートとアルコールのエステル交換反応が平衡反応であるために、通常原料であるメタノールと生成物であるジメチルカーボネートとが混合物として存在した状態で得られることになり、これらを蒸留で分離しようとすると共沸混合物を生じて分離することが困難であることが良く知られている。

【0013】このメタノールとジメチルカーボネートを主成分とする共沸混合物または、混合物から、メタノールとジメチルカーボネートを分離する方法として従来、晶析法、吸着分離法、膜分離法、共沸蒸留法、加圧蒸留法、抽出蒸留法が知られている。

【0014】晶析法(米国特許3803201号)は、冷却によりジメチルカーボネートを晶析させた後、蒸留により回収する方法を提示しているが、煩雑な操作を必要とし、工業的見地から考え実用的でない。

【0015】吸着分離法(特開昭60-106505号公報)は、疎水性ゼオライトによってジメチルカーボネートの吸着分離を行う方法であるが、吸着濃度が低く現実的ではない。

【0016】膜分離法(米国特許4798674号)は、特殊な高分子膜を使用しての分離を試みているが、分離効率が十分ではなく工業的にも好適な方法ではない。

【0017】共沸蒸留法とはメタノールと共沸する第三成分(共沸物形成剤)を加え、メタノールとジメチルカーボネートとの共沸組成比を変えたり、共沸を無くしたりする方法であり、メタノールと共沸物形成剤とを主成分とする留出物を蒸留塔上部より抜き出し、蒸留塔下部よりジメチルカーボネートを主成分とする液状物質を抜き出すことによって分離する方法である。

【0018】このような共沸蒸留法として例えば特開昭54-41820号公報では共沸物形成剤として炭素数5~10の脂肪族炭化水素を用い、特開昭63-205101号公報では共沸物形成剤としてベンゼンを用いて、ジメチルカーボネートの分離を行っているが、メタノールをリサイクルするために共沸形成剤とメタノールという新たな共沸混合物の分離が必要となり、到底簡略なプロセスとはなり得ないばかりでなく、分離のためのエネルギーや装置コストが多大となる。

【0019】加圧蒸留法とは蒸留時の操作圧力を変えることによってメタノールとジメチルカーボネートの共沸組成比を変更できることを利用した方法であり、例えば特開昭59-3463号公報では加圧条件下で蒸留し、塔頂に留出するメタノールとジメチルカーボネート共沸物中のメタノール濃度を高め塔底からジメチルカーボネートのみを抜き出す方法が、また特開平2-212456号公報では二つの蒸留塔を組み合わせて第1塔を第2塔より高い圧力で操作しそれぞれの圧力での共沸組成の濃度差を利用して第1塔の塔底からジメチルカーボネートを、第2塔の塔底からメタノールを得るジメチルカーボネートとメタノールの混合物を分離する方法が開示されている。前者は完全に分離するには至っておらず、後者は装置的に高コストとなる上、共沸物とメタノールの沸点が極めて近いために両者の分離に大きなエネルギーを要し、また安定した運転を行うのが困難である。

【0020】抽出蒸留法とはジメチルカーボネートを抽出溶媒中に抽出して塔底成分としてジメチルカーボネートと抽出溶媒を主成分とする液状物質として取り出し、メタノールを主成分とする留出物を蒸留塔上部より抜き出すことによって、メタノールとジメチルカーボネートを分離する方法である。

【0021】例えば、特開昭50-77319号公報では抽出溶媒として大量の水を用いているが、加水分解によりジメチルカーボネートのロスが生じ、さらに留出した水とメタノール混合物からのメタノール回収に大きなエネルギーを要するという欠点がある。

【0022】また、抽出溶媒として有機溶媒を用いる方法があり、例えば米国特許第4162200号ではメタノール中からジメチルカーボネートを単離する抽出蒸留法として、比誘電率が4~90、双極子モーメントが1.5~5Debyeである有機溶媒を用いる方法が提案されており、実施例4ではエチレンカーボネートが抽出剤として有効であることが示されている。

【0023】また、ジメチルカーボネートよりも高沸点の有機溶媒を用いる方法(特許第3214576号)。

炭酸ジエステルや環状カーボネートなどの有機溶媒を用いる方法（特開平06-228026号公報）、修酸ジメチルを用いる方法（米国特許5292917号）、 $\alpha$ -キレンを用いる方法（中国特許1212172号）等が提案されており、特許第3214576号の実施例5及び特開平06-228026号公報の実施例3にもエチレンカーボネートが抽出剤として有効であることが示されているが、いずれの方法もメタノールとジメチルカーボネートを抽出蒸留分離するために有効な有機溶媒を提案しているだけで、工業的に実施する場合の、具体的な方法や経済性、製品の品質に及ぼす抽出剤の影響などについては検討されておらず、効率よくメタノールとジメチルカーボネートを分離するための現実的な方法はいまだ見出されていない。

【0024】プロセスを簡略化する方法として、唯一、抽出剤を用いて一塔で抽出分離を行う方法（特許W00/64853号）が提案されているが、この方法では抽出剤とジメチルカーボネートを完全には分離せず、次の工程でそれぞれを原料として用いることが可能な場合にのみ有効であり、例えば抽出剤としてフェノールを用い、次の工程でジメチルカーボネートとフェノールでジフェニルカーボネートを製造する場合等に有効である。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】エステル交換法ジメチルカーボネートの製造方法では、反応が平衡反応であるため、反応後にメタノールとジメチルカーボネートを分離し、メタノールを原料として反応域にリサイクルする必要がある。従来、反応蒸留塔を用いた方法ではエチレンカーボネートの転化率を向上させるために、メタノール過剰下でエステル交換反応を実施しているが、当然未反応メタノールのリサイクル量が多くなり、其蒸混合物を形成するジメチルカーボネートを伴ってリサイクルすると、反応収率が悪化することになる。

【0026】通常は、メタノールとジメチルカーボネートは常圧下で、重量比がそれぞれ70%と30%の共沸混合物を形成する。この共沸組成を変えてメタノール中に含まれてリサイクルされる余分なジメチルカーボネートの量を少なくすればするほど、反応収率を上げることができ、反応設備の大型化を避けることができるだけでなく、精製やリサイクル時のロスも少なく出るので好ましい。

【0027】しかしながら、前記の従来の技術では、メタノールとジメチルカーボネートを分離するための方法が種々提案されているが、工業的に実施する上で、現実的な方法はほとんどなく、具体的なプロセス全体としてメタノールとジメチルカーボネートの分離工程を組み込んだ方法は提案されていない。

【0028】例えば、有機溶媒を用いた抽出蒸留法をプロセスに組み込もうとすると、目的生成物であるジメチルカーボネート中に抽出剤の有機溶媒が新たな不純物

として混入する可能性があり問題である。さらに、新たに有機溶媒を供給するためのタンクやポンプなどの設備が必要で、有機溶媒を含んだ廃液処理等も考慮すると、多大なコストがかかるため現実的ではない。

【0029】本発明の目的はメタノールとジメチルカーボネートを主成分とする混合物から、新たな不純物の混入や設備投資がなく、効率的にメタノールとジメチルカーボネートを分離する方法を提供することにある。

【0030】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するための種々の検討を加えた結果、アルコールとジアルキルカーボネートを分離するに際し、抽出溶媒としてアルキレンカーボネートを用いて抽出蒸留法により分離することで上述の問題が解決できることを見出し本発明の完成に至った。即ち、アルキレンカーボネート及びアルコールの接触転化反応によりエステル交換させてジアルキルカーボネート及びグリコールを製造する方法において、（1）前記接触反応を連続多段蒸留装置で行い、該蒸留装置から、ジアルキルカーボネート及びアルコール、ジアルキルカーボネートよりも低沸点の成分を含む第1留分を塔頂から流出し、グリコールを含む成分を塔底から分離する第1工程、（2）前記第1留分に、抽出剤として原料アルキレンカーボネートを第1工程で反応を行う以前に加えて抽出蒸留を行い、アルコールとジアルキルカーボネートより低沸点の成分を塔頂より、ジアルキルカーボネートとアルキレンカーボネートを塔底より分離する第2工程、（3）前記第2工程塔底液を、ジアルキルカーボネートとアルキレンカーボネートに分離し、分離したアルキレンカーボネートを前記第1工程へ送って接触反応させる第3工程、（4）前記第1工程塔底液を、ジアルキルカーボネート及びアルコール、ジアルキルカーボネートよりも低沸点の成分を含む塔頂液と、グリコール及びアルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネートよりも高沸点の成分を含む塔底液に分離する第4工程を有することを特徴とするジアルキルカーボネート及びグリコールの連続同時製造方法である。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明において原料として用いるアルコールとしては、通常、炭素数1～15の飽和もしくは不飽和の脂肪族アルコールまたは飽和もしくは不飽和の脂環式アルコールであり、好ましくは炭素数1～8の飽和もしくは不飽和の脂肪族アルコール、または炭素数5～12の飽和もしくは不飽和の脂環式アルコールである。モノアルコールであることが好ましい。

【0032】また、これらのアルコール類はアミノ基、ニトロ基等の含窒素置換基、カルボニル基、カルボキシ基、アセトキシ基、アルコキシ基等の含酸素置換基、スルホン基、メルカプト基等の含硫素置換基、ハロゲン原子等の置換基を有していても差し支えない。具体的に

例示すれば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、アミノメタノール、2-アミノエタノール、メトキシメタノール、2-メトキシエタノール、クロロメタノール、ジクロロメタノール、2-クロロエタノール、ヒニルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が挙げられ、この中では、メタノールが好ましい。

【0033】本発明において原料として用いるアルキレンカーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びこれらの炭化水素置換体等が挙げられる。これらの炭化水素置換基としては、置換基を有するかもしくは無置換の炭素数15以下のアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基がある。ここでいう置換基とは、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基、アルコキシ基、水酸基、メルカプト基、スルホン酸基である。この中では、エチレンカーボネートが好ましい。

【0034】アルコールとアルキレンカーボネートの使用割合は、アルキレンカーボネート1モルに対して、アルコールを0.1~50モルとする。好適には、アルキレンカーボネート1モルに対して、アルコールを0.5~10モルの範囲が望ましい。本発明において用いる不均一系触媒は、エステル交換反応に活性を示す固体触媒を用いることができ、好適にはアルカリ土類金属酸化物または希土類金属酸化物の少なくとも1種を用いることができる。アルカリ土類金属酸化物または希土類金属酸化物の具体例としては、マグネシウム、カルシウム及びバリウムの金属酸化物、スカンジウム、イットリウム、ランタニド及びアクチニドの金属酸化物等を挙げることができる。

【0035】本発明において用いる均一触媒は、エステル交換反応に活性を示すもので、好適にはアルカリ金属またはアルカリ金属化合物の少なくとも1種を用いることができる。アルカリ金属またはアルカリ金属化合物の具体例としては、ナトリウム及びカリウムの水酸化物等を挙げることができる。

【0036】以下、本発明をアルキレンカーボネートとしてエチレンカーボネートを、アルコールとしてメタノールを具体例として、図面に基づき詳しく説明する。図1は、本発明に好ましい実施形態を示すプロセスフローの工程ブロック図である。なお、図1に示す工程図には、当業者であれば実施のために配設することが可能な熱交換器、プロセスフローコントロール装置、ポンプ、圧縮機、分留塔塔頂部、再沸点装置等の各種装置や計器類を省略して示した。

【0037】図1において、第1工程は連続多段式の反応蒸留塔を示す。エステル交換反応触媒として不均一系触媒を用いる場合、塔内部あるいは塔底部に触媒を固定

する。触媒の固定方法は蒸留塔の種類にもよるが、例えば棚段式を用いる場合、各棚段上に固体触媒を固定するが、全段に触媒を固定してもよいし、十分に反応が進行するために必要な量の触媒を一部の棚段に固定してもよい。充填式の蒸留塔を用いる場合は、固体触媒を成型して充填物として使用することも可能である。

【0038】又、均一系触媒を用いる場合は、塔の上部から供給する。供給方法は特に限定されないが、例えば第4工程の塔底液からエチレンカーボネート及びエチレングリコールの大部分を蒸留分離し、塔底に蒸留する触媒が溶解したエチレングリコールを第1工程にリサイクルすることにより触媒を供給することも可能である。

【0039】該連続多段式の反応蒸留塔は、段数（理論段数）が5~60段、好ましくは20~40段で、抽出剤のエチレンカーボネートは、第1留分の供給段よりも上の段に供給することが好ましい。塔頂圧力は0MPa~1MPa、好ましくは0.05~0.5MPaであり、塔頂温度が30~100℃、還流比が0.1~1.0で運転される。

【0040】原料のメタノールはライン02より第1工程に供給され、ライン06のリサイクルメタノールが合流したのち、ライン03より第1工程に導入される。反応は平衡反応であるために未反応メタノールが反応器より流出するが、通常は後工程で分離回収され、反応器へリサイクルされる。原料メタノールとリサイクルメタノールは同時に供給してもよく、また、それぞれ第1工程の別段に供給しても問題がなく、例えば、原料メタノールを塔底から3段目の段に、リサイクルメタノールを塔底から10段目の段に供給しても問題はない。

【0041】原料のエチレンカーボネートはライン01より第2工程に供給した後、第3工程を経て、ライン11より第1工程に供給される。

【0042】ここで用いられる原料のエチレンカーボネートは、エチレンオキシドと二酸化炭素との反応により得られるものが一般的である。又、メタノールはジフェニルカーボネート製造プロセスから得られるジメチルカーボネートを含んだものも使用可能である。

【0043】反応器へ供給されるエチレンカーボネートとメタノールは、リサイクルなども含めて、エチレンカーボネート1モルに対して、メタノールを0.1~50モルとする。好適には、エチレンカーボネート1モルに対して、メタノールを0.5~10モルの範囲が望ましい。

【0044】エチレンカーボネートとメタノールのエステル交換反応は平衡反応であり、中間体としてヒドロキシエチルメチルカーボネートを経て、ジメチルカーボネートとエチレングリコールが生成する。副生物としては、例えばジメチルカーボネートよりも低沸点の成分としてジメチルエーテル、ジメチルカーボネートよりも高沸点の成分としてジヒドロキシエチルカーボネート、ジ

エチレングリコールなどが生成する。

【0045】ヒドロキシエチルメチルカーボネートは熱などによって分解してメタノールとエチレンカーボネートを生成するため、塔内では一部中間体としてヒドロキシエチルメチルカーボネートは存在するが、反応蒸留塔内で容易に分解し、塔頂液及び塔底液中には殆ど存在せず、メタノールとエチレンカーボネートとして分離・回収される。

【0046】ジメチルカーボネートよりも低沸点の成分であるジメチルエーテルなどの生成物は第2工程の塔頂より分離される。第2工程の塔頂液はメタノールを主成分とし、第1工程へリサイクルされるため、リサイクル系内で低沸点成分が蓄積する可能性がある。低沸点成分の蓄積を防ぐためには、一部リサイクル液をバージする方法、或いは蒸留等の方法により分離する方法を用いることができる。

【0047】ジヒドロキシエチルカーボネート、ジエチレングリコールなどは、エチレングリコールやエチレンカーボネートよりも沸点が高い成分で、第4工程の塔底液からエチレングリコールやエチレンカーボネートを回収した後バージされる。あるいは、ジヒドロキシエチルカーボネートは第1工程へリサイクルしても、平衡反応であるため蓄積することが無く、何ら問題はない。

【0048】前記第1工程において、ジアルキルカーボネートを主成分とし、アルコール及びジアルキルカーボネートよりも低沸点の成分を含む第1留分が塔頂から流出し、グリコールを主成分とする第2留分が塔底から分離される。

【0049】ジアルキルカーボネートを主成分とし、アルコール及びジアルキルカーボネートよりも低沸点の成分を含む第1留分はライン04により第2工程に導入され、原料としてリサイクルが必要な未反応メタノールが分離回収され、ライン06より第1工程へ送られる。

又、ジフェニルカーボネート製造工程から得られるジメチルカーボネートを含んだメタノールをライン12より第2工程へ供給しメタノールを分離回収することも可能である。

【0050】第2工程は、抽出蒸留塔であり、抽出剤として原料のエチレンカーボネートが供給される。抽出剤として用いることが可能なのは、エチレンカーボネートを主成分とし、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは90重量%以上がエチレンカーボネートで原料である。ここで、抽出剤をエチレンカーボネート以外とする場合には、例えばフェノールをジメチルカーボネートの抽出剤として用いる場合、新たにフェノール用のタンク、ポンプなどを新設する必要がある。又、抽出剤がジメチルカーボネート中に微量でも残留すると製品品質に問題が起り、リサイクルするエチレンカーボネート中に残留するとエチレンカーボネートは接触反応域にリサイクルされるので、蒸留抽出剤が触媒毒となる可能性が

あるなどの問題が起りうる。さらにエチレングリコールへの混入も考えられ、製品品質問題が懸けられなくなる。

【0051】唯一上記問題を解決する方法が本発明の原料のエチレンカーボネートを抽出剤として用いる方法である。エチレンカーボネートは当然、原料であるので、新たに抽出剤用のタンクを新設したりせず、供給する工程を変えるだけで容易に実施可能である。また、ジメチルカーボネート及びエチレングリコール中に抽出剤が残留した場合の製品品質の問題も、既に原料としてプロセス中に存在するエチレンカーボネートを用いることにより回避することが可能である。

【0052】第2工程に供給するエチレンカーボネートの全量は、第3工程3の塔底液中、一部抽出剤としてリサイクルする量で変えることができ、抽出するジメチルカーボネートの量に対してエチレンカーボネートの全量を重量比で0.5～50倍、好ましくは1～10倍で供給する。

【0053】第2工程の抽出蒸留塔は、欄段式蒸留塔あるいは充填式蒸留塔などが使用でき、段数（理論段数）が5～60段、好ましくは20～40段で、抽出剤のエチレンカーボネートは、第1留分の供給段よりも上の段に供給することが好ましい。塔頂圧力は0MPa～1MPa、好ましくは0.05～0.5MPaであり、塔頂温度が30～100℃、還流比0.01～1.0で運転される。

【0054】第2工程の抽出蒸留塔により、ジメチルカーボネートをエチレンカーボネート中に抽出して塔底成分としてジメチルカーボネートとエチレンカーボネートを液状物質として取り出し、メタノールを主成分とする留出物を塔頂部より抜き出すことによりメタノールとジメチルカーボネートを分離する。

【0055】ジメチルカーボネートと抽出剤のエチレンカーボネートを主成分とする第2工程の塔底液は、第3工程に導入される。第3工程は蒸留などの分離操作により、ジメチルカーボネートを主成分とする塔頂液とエチレンカーボネートを主成分とする塔底液とに分離する。

【0056】第3工程で蒸留塔を用いる場合は、欄段式蒸留塔あるいは充填式蒸留塔などが使用でき、段数（理論段数）が5～50段、好ましくは15～30段で、塔頂圧力が0MPa～1MPa、好ましくは0.02～0.3MPa、塔頂温度が25～100℃、還流比0.01～1.0で運転される。エチレンカーボネートを主成分とする第3工程の塔底液はライン11により第1工程に供給され、一部のエチレンカーボネートは抽出剤として第2工程にリサイクルされる。

【0057】第1工程で分離された塔底液の第2留分は、ライン05により第4工程に導入される。第4工程では、通常、蒸留操作によって未反応メタノール及びジメチルカーボネートを含む塔頂液と共沸混合物を形

成するエチレンカーボネートとエチレングリコールを含む塔底液に分離される。

【0058】第4工程の蒸留塔は、棚段式蒸留塔あるいは充填式蒸留塔などが使用でき、段数（理論段数）が5～60段、好ましくは20～40段で、塔頂圧力が0～0.005MPa、塔頂温度が25～100℃、還流比0.01～10で運転される。塔底でのエチレンカーボネートの分解を抑制するために、減圧下の0～0.005MPaで運転されるが、減圧条件ではエチレングリコールとエチレンカーボネートの共沸混合物が形成される。その共沸混合物は、ライン14より加水分解工程に送られ、エチレングリコール中に存在するエチレンカーボネートを水と反応させることにより、エチレングリコールに転換して、未反応の水と発生する二酸化炭素を分離することにより、粗エチレングリコールを得ることが出来る。また、ジヒドロキシエチルカーボネートなどの高沸点成分は蒸留等により分離後バージされる。あるいは、均一触媒を用い、エチレングリコールの大部分を蒸留分離し、塔底に残留する触媒が溶解したエチレングリコールを第1工程にリサイクルすることによって触媒を供給する場合、同時にジヒドロキシエチルカーボネートが第1工程にリサイクルされても平衡反応であるので蓄積することがないので問題ない。

【0059】第4工程の未反応メタノール及びジメチルカーボネートを含有する塔頂液は、通常ライン13より、第1工程にリサイクルされるが、第2工程へ供給して、未反応メタノールを分離・回収しても問題ない。第1工程に供給する場合、メタノールを供給する段と同じ段かまたはそれ以上の段に供給する方が好ましい。

【0060】

【実施例】本発明を、実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。本実施例は上記の図1に示した好ましい触媒と同様のプロセスフローを採用し、エチレンカーボネートとメタノールの接触転化反応によりエステル交換させてジメチルカーボネート及びエチレングリコールを製造する商業的規模装置の操業を目的に作られたものである。なお、本実施例で下記する数値は実装置の操作にも十分適用可能である。

【0061】連続多段蒸留装置へのエチレンカーボネート供給はライン11より約4,130kg/hrで送られ、原料メタノールはライン02より約1,156kg/hr、リサイクルのメタノールを合わせて、ライン03より約9,761kg/hrのメタノールが第1工程の連続多段蒸留装置へ供給される。該連続多段蒸留装置へ供給されるエチレンカーボネートとメタノールのモル比は、6.5である。連続多段蒸留装置は棚段式の蒸留塔で、段数30段、塔頂圧力0.1MPa、塔頂温度77℃、還流比2で運転される。触媒は酸化マグネシウムを用い、各棚段に固定した。

【0062】第1工程連続多段蒸留塔の塔頂から未反応メタノール約7,094kg/hr及び生成ジメチルカーボネート約3,750kg/hrを主成分とし、ジメチルカーボネートよりも低沸点の成分を含む第1留分を留出し、塔底から未反応メタノール約1,297kg/hr及び生成ジメチルカーボネート約130kg/hr、未反応エチレンカーボネート約330kg/hr、生成エチレングリコール約2,490kg/hrを主成分とし、ジヒドロキシエチルカーボネートが約226kg/hr、ジメチルカーボネートよりも高沸点の成分を含む第2留分を抜き出し、それぞれ分離する。

【0063】第1工程連続多段蒸留塔で分離された第1留分（塔頂液）はライン04により、他工程より合流するライン12のジメチルカーボネート約504kg/hr及びメタノール約1,511kg/hrと共に、第2工程の抽出蒸留塔に送られる。抽出剤のエチレンカーボネートは接触反応を行う前の原料エチレンカーボネートをライン01より供給する。第2工程の抽出蒸留塔は棚段式蒸留塔で、段数25段、ライン04は塔頂から20段目に供給され、抽出剤のライン10は塔頂から5段目に供給する。塔頂圧力は0.1MPa、塔頂温度64℃で、還流比0.8で運転される。この抽出蒸留塔により、未反応のメタノールがほぼ全量回収され、ライン06により第1工程の連続多段蒸留塔へリサイクルされる。ジメチルカーボネート約4,254kg/hr及びエチレンカーボネートの塔底液はライン07により、次いで第3工程の蒸留塔に送られる。

【0064】第3工程の蒸留塔は棚段式蒸留塔で、段数25段、塔頂圧力0.025MPa、塔頂温度52℃で、還流比1.0で運転される。塔頂からジメチルカーボネート約4,254kg/hrが分離回収され、塔底からエチレンカーボネートが分離される。塔底のエチレンカーボネートは一部ライン11により約4,130kg/hr第1工程の連続多段蒸留塔へ送られ接触反応するが、一部は抽出剤としてリサイクルされる。

【0065】第1工程連続多段蒸留塔の塔底液の第2留分は、第4工程の蒸留塔に送られる。第4工程の蒸留塔は棚段式蒸留塔で、段数25段、塔頂圧力0.0013MPa、塔頂温度105℃、還流比2で運転される。この蒸留塔では、塔頂からジメチルカーボネート約330kg/hrを含むエタノールが約1,297kg/hr、塔底から未反応エチレンカーボネート約130kg/hr及びジヒドロキシエチルカーボネート約226kg/hrを含むエチレングリコールが約2,490kg/hrで分離される。塔頂液のメタノールはライン13により第1工程の連続多段蒸留塔へリサイクルされる。塔底液のエチレングリコールは、次工程で、所定の触媒の存在下でエチレンカーボネートが加水分解されエチレングリコールとCO<sub>2</sub>に転化することにより精製される。



【0066】

【発明の効果】本発明のジアルキルカーボネートとグリコールの連続的同時製造方法は、エステル交換反応に活性を示す触媒の存在下、連続多段蒸留塔内でエステル交換反応により製造するものであり、其沸混合物となるジアルキルカーボネートとアルコールを抽出剤としてアルキレンカーボネートを用いた抽出蒸留法で分離・回収することで、新たな設備投資も最小限で、製品品質にも問題がなく、効率よくジアルキルカーボネートとグリコールを連続的に製造可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様を示すプロセスのフローチャートである。

【符号の説明】

01、ライン01

02、ライン02

03、ライン03

04、ライン04

05、ライン05

06、ライン06

07、ライン07

08、ライン08

09、ライン09

10、ライン10

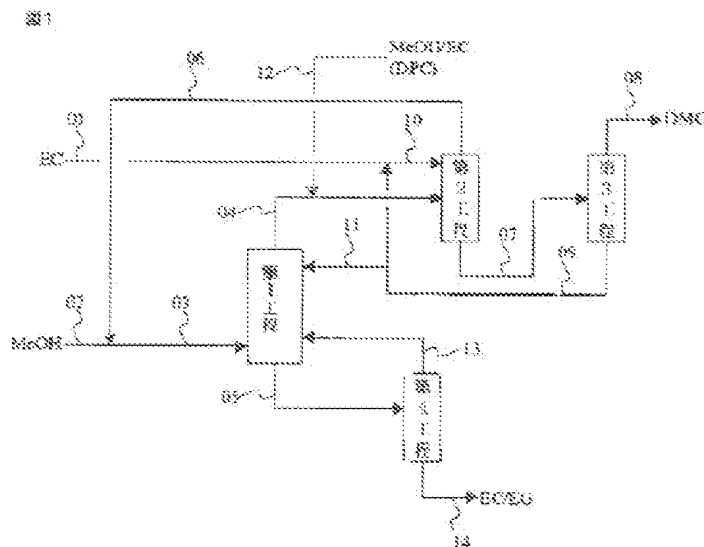
11、ライン11

12、ライン12

13、ライン13

14、ライン14

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 07 C 68/08

69/06

識別記号

F I

C 07 C 68/08

69/06

(参考)

Z